



**Water-based mag nta INK composition and ink-jet recording process
employing th same**

Patent Number: ☐ US5861056

Publication date: 1999-01-19

Inventor(s): KATO MASAHIRO (JP); FUJIOKA MASAYA (JP); KITAHARA TAKEO (JP); YAMAZAKI
HIDETO (JP); HIGASHIYAMA SHUNICHI (JP)

Applicant(s):: BROTHER IND LTD (JP)

Requested
Patent: ☐ JP9137097

Application
Number: US19960746627 19961112

Priority Number
(s): JP19950319563 19951113

IPC
Classification: C09D11/02

EC Classification: C09D11/00C2D

Equivalents:

Abstract

A water-based magenta ink composition comprising an aqueous medium, a magenta dye dissolved therein and a pH adjuster, where, as the magenta dye, Color Index Number Acid Red 52 is used; as the pH adjuster, a basic organic compound is used; and the pH of the water-based magenta composition is adjusted to a value within the range of from 8 to 10.

RECEIVED
NOV - 5 2001
TC 2800 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-137097

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/01			11/02	P T F
C 0 9 D 11/02	P T F			P T G
	P T G		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-319563	(71) 出願人	000005287 ブラザー工業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月13日	(72) 発明者	山崎 秀人 名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー工業株式会社内
		(72) 発明者	藤岡 昌也 名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー工業株式会社内
		(72) 発明者	北原 武夫 名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 安富 康男 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録用水性マゼンタインク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な色調の記録が可能で、液安定性に優れ、インクジェット記録装置のヘッド先端部やインク流路内で目詰まりを起こすことがない記録用水性マゼンタインク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 マゼンタ染料を水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒に溶解し、pH調整剤を添加してなる記録用水性マゼンタインクにおいて、上記マゼンタ染料が、カラーインデックスナンバー・アシッドレッド52であり、上記pH調整剤が、塩基性有機化合物であり、pHが、8～10に調整されている記録用水性マゼンタインク及びこれを用いたインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マゼンタ染料を水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒に溶解し、pH調整剤を添加してなる記録用水性マゼンタインクにおいて、前記マゼンタ染料が、カラーインデックスナンバー・アシッドレッド52であり、前記pH調整剤が、塩基性有機化合物であり、pHが、8～10に調整されていることを特徴とする記録用水性マゼンタインク。

【請求項2】 マゼンタ染料の含有量が、記録用水性マゼンタインク全量に対して、0.1～5重量%である請求項1記載の記録用水性マゼンタインク。

【請求項3】 インク滴を記録信号に応じて吐出口から吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが、請求項1又は2記載の記録用水性マゼンタインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録用水性マゼンタインク及びインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、例えば、静電吸引方法、圧電素子を用いてインクに機械的振動又は変位を与える方法、インクを加熱することにより気泡を発生させ、このときに発生する圧力を利用する方法等、種々のインク吐出方法により、インク滴を形成し、これらの一部又は全部を紙等の被記録材に付着させて記録を行うものである。

【0003】このようなインクジェット記録方法に使用するインク組成物としては、各色を呈する水溶性顔料又は水溶性染料を、水、又は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒に分散又は溶解してなる顔料インク組成物又は染料インク組成物が知られている。

【0004】インクジェット記録用インク組成物には、記録装置のヘッド先端部やインク流路内で目詰まりを起こさないこと、保存中に物性変化又は固形分の析出を生じないこと、鮮明な色調で充分に高い濃度の記録画像を与えること、被記録材の種類を制限せずに記録が行えること、被記録材への定着速度が速いこと、耐水性、耐候性、耐溶剤性、耐摩耗性に優れていること、解像度の優れた画像を与えること、粘度、表面張力等の物性値が適正範囲内にあること等の性能が要求される。なかでも、記録装置のヘッド先端部やインク流路内で目詰まりを起こしたりせず、沈殿物が発生したりしない液安定性が、最も重要である。

【0005】顔料インク組成物は、耐候性に優れるが、顔料は溶媒中に分散しているので、液安定性が悪く、長期間保存すると顔料の分散が不安定となり凝集が起こる。このため、インクジェット記録装置のヘッド先端部

等で目詰まりを起こしやすい。そこで、特開平1-204979号公報等に開示されているように、顔料インク組成物の構成内容を規定したり、特開昭64-6074号公報等に開示されているように、水性顔料インクのpHを制御することにより改良が図られているが、インクジェット記録用インクとしての使用に十分に耐えうるものではない。

【0006】染料インク組成物は、顔料インク組成物に比べて耐候性は劣るものの、記録装置のヘッド先端部やインク流路内での目詰まりを起こしにくいので、インクジェット記録用インクとして広く使用されている。このような染料インク組成物としては、さまざまな化学構造を有する水溶性染料を、水、又は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒に溶解させた水性インク組成物が多い。

【0007】このような水性染料インク組成物は、液性が中性付近以下であると、染料の溶解性が低下し、染料の析出を生じたり、逆に強アルカリ性であると、インクジェット記録装置に使用されている部材、特に、有機材料からなる部材の変形を引き起こしたり、部材を構成する有機材料がインク中に溶出して好ましくない。また、角膜を侵す等の悪影響を人体に及ぼすので、インクのpHを弱アルカリ性に調整するため、KOH、NaOH等の無機塩や緩衝作用を有する無機塩成分等のpH調整剤が用いられているものもある。

【0008】しかしながら、無機塩類を含む水性染料インク組成物では、無機塩成分がインクジェットプリンターのヘッドの先端部で析出しやすく、目詰まりの原因となる。また、長期にわたりインクを使用した場合は、pH調整剤添加の効果が弱くなるので、pHが低下し、染料が析出して液安定性が悪くなる。

【0009】一方、水性染料インクを用いてフルカラーの記録画像を再現する場合には、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの3原色のインクにブラックインクを加えた4原色のインクを使用し、これらの減色混合によって記録画像の色調が決定される。これらのインクには、上述したインクの性能の1つである鮮明な色調の記録画像を与えるために、色相がそれぞれ他の色味を帯びていない理想的なイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの原色を呈することも必要とされる。

【0010】理想的な色相を呈するには、染料の選択が重要であり、特に、マゼンタインクにおいては、マゼンタ色を良好に再現できる染料は少ないため、カラーインデックスナンバー・アシッドレッド52（以下、「C.I. 1.アシッドレッド52」という。）が使用されることが多い。しかし、この染料は、良好なマゼンタ色を得ることができるものの、インク組成物中に存在すると、長期保存等によりpHが大幅に変化し、液安定性が悪くなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問

題点を解決するためになされたものであり、良好な色調の記録が可能で、液安定性に優れ、インクジェット記録装置のヘッド先端部やインク流路内で目詰まりを起こすことがない記録用水性マゼンタインク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、マゼンタ染料を水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒に溶解し、pH調整剤を添加してなる記録用水性マゼンタインクにおいて、上記マゼンタ染料が、C. I. アシッドレッド52であり、上記pH調整剤が、塩基性有機化合物であり、pHが、8～10に調整されている記録用水性マゼンタインクにより達成することができる。以下に本発明を詳述する。

【0013】本発明で使用されるマゼンタ染料は、水溶性酸性染料であるC. I. アシッドレッド52である。上記C. I. アシッドレッド52を使用すると、他の酸性染料や直接染料等を使用した場合と比べて、記録された画像の色相が鮮やかであり、マゼンタとしての色調も良い。

【0014】上記C. I. アシッドレッド52の含有量は、得られるマゼンタインク全量に対して、0.1～5重量%が好ましい。一般に、水性染料は、インク組成物全量に対して、0.1～10重量%であるが、本発明においては、染料の含有量が上記範囲内であっても、被記録材に記録された画像は充分な濃さ、色相の鮮やかさを得ることができる。

【0015】本発明で使用される溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒である。上記水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

【0016】インク組成物中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般的には得られるマゼンタインクの全量に対して重量%で0～95重量%、好ましくは、10～80重量%、より好ましくは、10～50重量%である。このときの水の含有量は、上記水溶性有機溶剤の種類、組成、又は、所望されるマゼンタインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、得られるマゼンタインクの全量に対して、一般に10～95重量%、好ましくは、10～70重量%、より好ましくは、20～70重量%である。

【0017】上記水溶性有機溶剤としては特に限定されず、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；ジアセトンアルコール等のケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ

コール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；グリセリン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができる。

【0018】本発明で使用されるpH調整剤は、塩基性有機化合物である。上記塩基性有機化合物としては、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、トリエタノールアミン、2-アミノメチル-1,3-アプロパノジオール等が好ましい。上記塩基性有機化合物は、他の一般的なpH調整剤として用いられる無機塩とは異なり、それ自体がインクジェットプリンターのヘッドの先端部で固化することなく、目詰まりしにくい優れた効果が発揮される。上記塩基性有機化合物の含有量は、目的とするpH値により適宜決定される。

【0019】本発明の記録用水性マゼンタインクのpHは、8～10である。8未満であると、インクを長期保存した場合に染料が析出しやすく、インクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内での目詰まりの原因となり、10を超えると、インクジェット記録装置に使用されている部材、特に有機材料が用いられている部材が変形したり、部材からインクに対して有機材料の溶出が起こったり、強アルカリとなるため、人体に悪影響を及ぼし、好ましくないため、上記範囲に限定される。

【0020】本発明の記録用水性マゼンタインクには、必要に応じて、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系の各種界面活性剤；ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；表面張力調整剤；防微剤等、従来公知の添加剤を添加してもよい。また、記録液を帯電する様式のインクジェット記録方法に使用される水性マゼンタインクを調合する場合には、塩化アンモニウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤を添加してもよい。

【0021】本発明の記録用水性マゼンタインクは、マゼンタ染料として、C. I. アシッドレッド52を使用しており、pH調整剤として塩基性有機化合物を添加して、pHを8～10に調整しているので、マゼンタとしての色調がよい。

【0022】本発明のインクジェット記録方法は、上記

記録用水性マゼンタインクを用い、上記水性マゼンタインクのインク滴を記録信号に応じて吐出口から吐出させて被記録材に記録を行うものである。上記被記録材としては特に限定されず、例えば、普通紙、コート紙、透明フィルム等を挙げることができる。

【0023】本発明において、上記記録用水性マゼンタインクを用いると、インクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりしにくく、インクジェット記録装置に使用されている部材、特に、有機材料からなる部材を浸食することがないインクジェット記録方法が達成される。

【0024】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0025】実施例1

純水(77.92重量部)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(0.08重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、30分間攪拌した後に、孔径0.7 μ mのメンブランフィルターにて濾過し、マゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、9.25であった。

【0026】得られたマゼンタインク組成物について以下の(1)～(3)の検討を行ったところ、いずれにおいても良好な結果を得た。

(1)長期安定性：インク組成物を耐熱ガラス瓶に密閉し、-30℃と60℃で6ヶ月間保存した後でも不溶分の析出は見られず、色調もほとんど変化がなかった。また、液の物性は、pHは-30℃で9.11、60℃で8.95と低くなったが、粘度、表面張力、導電率、密度等はほとんど変化がなかった。

【0027】(2)吐出安定性、発色性：特開平2-150355号公報に開示されているせん断モード型インクジェットヘッドを用いて5℃、20℃、40℃の各雰囲気温度でそれぞれ24時間の連続吐出を行ったが、いずれの条件においても終始安定した高品質の記録が行えた。また、得られた記録物は鮮やかで、良好なマゼンタ色の色調が得られていた。

【0028】(3)吐出応答性：特開平2-150355号公報に開示されているせん断モード型インクジェットヘッドを用いて1分間の間欠吐出と2ヶ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もインクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりすることなく、安定かつ均一に記録された。

【0029】実施例2

純水(77.96重量部)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(0.04重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にマゼンタインク組

成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.50であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、(1)の長期安定性評価におけるpHは、-30℃で8.40、60℃で8.35であった。

【0030】実施例3

純水(78.4重量部)にトリエタノールアミン(0.1重量部)、C. I. アシッドレッド52(1.5重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、9.00であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、(1)の長期安定性評価におけるpHは、-30℃で8.98、60℃で8.70であった。

【0031】実施例4

純水(78.45重量部)にトリエタノールアミン(0.05重量部)、C. I. アシッドレッド52(1.5重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.20であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、(1)の長期安定性評価におけるpHは、-30℃で8.18、60℃で8.03であった。

【0032】実施例5

純水(76.93重量部)に2-アミノメチル-1,3-プロパンジオール(0.07重量部)、C. I. アシッドレッド52(3重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、9.85であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、(1)の長期安定性評価におけるpHは、-30℃で9.70、60℃で9.35であった。

【0033】実施例6

純水(76.99重量部)に2-アミノメチル-1,3-プロパンジオール(0.01重量部)、C. I. アシッドレッド52(3重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.86であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、(1)の長期安定性評価におけるpHは、-30℃で8.82、60℃で8.56であった。

【0034】比較例1

純水(77.98重量部)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(0.02重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、7.70であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが7.60、60℃でのpHが7.03となり、ともに固形分の析出が見られた。また、(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0035】比較例2

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にしてインクを作製したところ、インクのpHは5.15であった。このマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが5.10、60℃でのpHが4.76となり、ともに固形分の析出が見られた。また(2)及び(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0036】比較例3

濃度が $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ となるように調製したKOH水溶液(78重量部)にC. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.93であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが7.85、60℃でのpHが7.21となり、ともに固形分の析出が見られた。また(2)及び(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0037】比較例4

純水(54重量部)に四ホウ酸ナトリウム(3重量部)、0.12NのHCl水溶液(21重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.70であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが8.68、60℃でのpHが8.65であったが、60℃で固形分の析出が見られた。また(2)及び(3)におい

て、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0038】比較例5

純水(77.53重量部)にリン酸二水素カリウム(0.02重量部)、リン酸水素ナトリウム(0.45重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.15であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが8.13、60℃でのpHが7.89となり、60℃での固形分の析出が見られた。また(2)及び(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0039】比較例6

純水(77.51重量部)に塩化アンモニウム(0.45重量部)、0.1Nのアンモニア水(0.04重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.80であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが8.78、60℃でのpHが8.71であったが、60℃での固形分の析出が見られた。また(2)及び(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0040】比較例7

純水(77.18重量部)に炭酸ナトリウム(0.06重量部)、炭酸水素ナトリウム(0.76重量部)、C. I. アシッドレッド52(2重量部)、エチレングリコール(20重量部)を添加し、実施例1と同様にしてマゼンタインク組成物を得た。このマゼンタインク組成物のpHを測定したところ、8.89であった。得られたマゼンタインク組成物について実施例1と同様な検討を行ったところ、(1)において-30℃でのpHが8.88、60℃でのpHが8.85であったが、60℃での固形分の析出が見られ、かつ、変色していた。また(2)及び(3)において、しばしばインクの不吐出が見られた。インクジェットプリンターのヘッドの先端部を光学顕微鏡で観察すると、固形分が付着していた。

【0041】長期安定性、吐出安定性及び発色性が良く、吐出応答性も良好であった実施例1～6のマゼンタインク組成物では、いずれもマゼンタ染料としてC. I. アシッドレッド52を、pH調整剤として塩基性有機化合物を含有し、pHが8～10に調整されていた。

これに対し、長期安定性、吐出安定性、発色性及び吐出応答性が悪かった比較例1～7では、いずれも上記条件を満たしていなかった。また、実施例1～6のマゼンタインク組成物をマゼンタインクとして使用し、フルカラー記録を行った結果、色バランスに優れた鮮やかな記録物が得られた。

【0042】

【発明の効果】本発明の記録用水性マゼンタインク及びインクジェットの記録方法は上述の通りであるので、鮮やかで良好な色調のマゼンタ色が得られ、インクとしての液安定性が良好であり、インクが吐出されるインクジェットプリンターのヘッドの先端やインク流路内で目詰まりすることなく良好に吐出することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 政仁
名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー
工業株式会社内

(72)発明者 東山 俊一
名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー
工業株式会社内